

DERWENT-ACC-NO: 1986-018517

DERWENT-WEEK: 198603

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Purificn. of bisphenol alkylene oxide adducts  
- by treatment with magnesium silicate and/or  
magnesium aluminate

PATENT-ASSIGNEE: TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD[TAKT]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0065507 (May 16, 1984) , 1976JP-0103469 (August 30, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 60243036 A	December 3, 1985	N/A
005 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60243036A	N/A	1985JP-0065507
May 16, 1984		

INT-CL (IPC): C07C041/36, C07C043/23

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60243036A

BASIC-ABSTRACT:

Bisphenol alkylene-oxide adduct in which one mole of alkylene-oxide adduct to one hydroxy group, is prepared in presence of basic tertiary alkyl amine as catalyst by method (1) or (2). (1) Addn. is carried out in organic solvent, then reaction mixture may be or not neutrized to prepare solution of adduct. (2) Addn. is carried out in absence of organic solvent then tertiary amine is neutralised and washed out with water.

USE/ADVANTAGE - By treatment with magnesium silicate and/or magnesium

aluminate, thermal stability of bisphenol alkylene-oxide adduct(s) is improved markedly. Amount used of magnesium silicate and/or magnesium aluminate is 0.1-5.0 W/W%, esp. 0.5-2.0 W/W% of bisphenol alkylene-oxide adduct. Generally addn. of alkylene-oxide to bisphenol(s) is carried out in organic solvent, and soln. is treated with magnesium silicate and/or magnesium aluminate, and the adduct is obtd. by distilln. off solvent or crystallisation.

Bisphenol alkylene-oxide adduct in which one mole of alkylene-oxide adduct to one hydroxy group, is prepared in presence of basic tertiary alkyl amine as catalyst by method (1) or (2). (1) Addn. is carried out in organic solvent, then reaction mixture may be or not neutrized to prepare solution of adduct. (2) Addn. is carried out in absence of organic solvent then tertiary amine is neutralised and washed out with water.

USE/ADVANTAGE - By treatment with magnesium silicate and/or magnesium aluminate, thermal stability of bisphenol alkylene-oxide adduct(s) is improved markedly. Amount used of magnesium silicate and/or magnesium aluminate is 0.1-5.0 W/W%, esp. 0.5-2.0 W/W% of bisphenol alkylene-oxide adduct. Generally addn. of alkylene-oxide to bisphenol(s) is carried out in organic solvent, and soln. is treated with magnesium silicate and/or magnesium aluminate, and the adduct is obtd. by distilln. off solvent or crystallisation.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60243036A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PURIFICATION BISPHENOL ALKYLENE OXIDE ADDUCT TREAT  
MAGNESIUM  
SILICATE MAGNESIUM ALUMINATE

DERWENT-CLASS: E14

CPI-CODES: E10-E04C; N05-D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G013	G019	G100	H4	H402	H482	H5	H542	H582	H583
H584	H8	M1	M121	M132	M150	M280	M311	M312	M313
M321	M322	M323	M331	M332	M340	M342	M383	M392	M393
M414	M510	M520	M532	M540	M720	M903	N163	Q110	

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-007782

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-243036

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 43/23  
41/36

識別記号

庁内整理番号

7419-4H  
7419-4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月3日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法

⑰ 特 願 昭60-65507

⑱ 出 願 昭51(1976)8月30日

⑲ 特 願 昭51-103469の分割

⑳ 発 明 者	今 村 繁	愛知県宝飯郡御津町西方揚浜5の8
㉑ 発 明 者	鈴 木 彰	蒲郡市松原町20の12
㉒ 発 明 者	杉 浦 文 俊	蒲郡市竹谷町作間26の5
㉓ 発 明 者	松 枝 弘 一	豊橋市牛川町先原44の2
㉔ 出 願 人	竹本油脂株式会社	蒲郡市港町2番5号
㉕ 代 理 人	弁理士 入山 宏正	

明 細 書

1. 発明の名称

ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法

2. 特許請求の範囲

1 塩基性第三級アルキルアミン触媒の存在下、ビスフェノール類の各水酸基に各1個ずつのアルキレンオキサイドを付加反応させた次の(1)又は(2)に、ケイ酸マグネシウム及び/又はアルミン酸マグネシウムを加えて処理することを特徴とするビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法。

(1) 有機溶媒の存在下に付加反応させ、これを中和するか又は中和しないで得た前記有機溶媒溶液。

(2) 無溶媒で付加反応させ、次いで残存する塩基性第三級アルキルアミン触媒を中和し、そして水洗したもの。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ハロゲン化されていないビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物(以下、単に付加物と略記する)の処理方法に関し、更に詳しくは該付加物の耐熱性、特に高温における耐腐色劣化性を向上させることができる処理方法に関する。

ビスフェノールA〔2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕やビスフェノールS〔2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン〕等、これらのハロゲン化されていないビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物は、ポリエステル樹脂、ポリエステル繊維に優れた耐熱性や難燃性等を付与し、これらのポリマーの物性を改善するための共重合成分として使用されることがよく知られているが、該付加物を共重合成分として使用するためには、それ自体の純度が高いことが必要であることはいうまでもないが、それ以上に熱的に高度に安定であることが特に要求され、またそれ自体の腐色が少ないことも要求される。これらの要求全てが十分に満たされない場合

には、ポリマーの重合工程において重合時の各種のトラブル、ポリマーの着色劣化を誘起し、製品価値の高い共重合ポリマーを得ることはできない。

ところで該付加物は一般に、塩基性触媒を用いてビスフェノール類の各水酸基に各1個ずつのアルキレンオキサイドを付加せしめて合成される。そして該付加反応は、通常110～160℃で行なわれ、この際無溶媒で行なうこともあるが、ビスフェノール類は一般に融点が高く、またこの反応温度では固状のものが多いため、該付加反応を容易に進行させるために有機溶媒を用い、これに溶解或いは分散させて行なうことが多い。該有機溶媒としてはアルキレンオキサイドと反応性の低い活性水素を持たないものが一般に使用されるが、これらの有機溶媒存在下でアルキレンオキサイド付加反応を行なった後、反応溶液を冷却して目的とする付加物の結晶を析出させるか、或いは有機溶媒を留去して目的とする付加物を得ている。

しかし、このようにして得た付加物は、一般にアルキレンオキサイドの付加反応に用いたアミン

等の塩基性触媒、および反応中に副生した微量の不純物等を含んでおり、製品の色相が濃く、とりわけ加熱による着色劣化が著しいという重大な欠陥がある。

#### <従来の技術、その問題点>

従来、上述の如き触媒や微量の不純物等を除去し、製品自体の色相を改善するために、下記のような方法が提案されている。すなわち、1)有機溶媒を用い再結晶を繰返し行なって精製する方法、2)有機酸または無機酸を用い塩基性触媒を中和し、触媒中和物や微量不純物を水洗除去する方法(特開昭50-105638)、3)活性炭を用い微量の着色不純物を吸着除去する方法(特開昭49-54494)および前記1)～3)の方法を組み合わせた方法等である。

ところが、上記した各方法により、前述の付加物を精製処理して得られた製品は、色相に関してはほぼ満足すべき品質のものも得られるが、高温における耐着色劣化性などの耐熱性に関しては、未だ実用上著しく不十分であるという問題点が

あり、更に一層の品質改善、特にその耐熱性改善が強く望まれているのである。

#### <発明が解決しようとする問題点、その解決手段>

本発明は、叙上の如き従来の精製方法による問題点、すなわち精製後の製品自体の色相が良好であることを当然の前提として、該製品の高温における耐着色劣化性等の耐熱性が劣るという問題点を解決する工業上有利な精製処理方法を提供するものである。

しかして本発明は、塩基性第三級アルキルアミン触媒の存在下、ビスフェノール類の各水酸基に各1個ずつのアルキレンオキサイドを付加反応させた次の(1)又は(2)に、ケイ酸マグネシウム及び/又はアルミン酸マグネシウムを加えて処理することを特徴とするビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法に係る。

- (1) 有機溶媒の存在下に付加反応させ、これを中和するか又は中和しないで得た前記有機溶媒溶液。

- (2) 無溶媒で付加反応させ、次いで残存する塩基性第三級アルキルアミン触媒を中和し、そして水洗したもの。

本発明において、処理対象となる付加物は、ハロゲン化されていないフェノール類の2分子が特定の連結基によって結合されたビスフェノール類の各水酸基に各1個ずつのアルキレンオキサイドが付加されて得られる化合物群であるが、該付加物は、前述したようなビスフェノールAやビスフェノールS、更にはビスフェノールF〔ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〕等、塩基性第三級アルキルアミン触媒の存在下、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させたもので、この場合の塩基性第三級アルキルアミン触媒は、上記のようなビスフェノール類の各水酸基へ、上記のようなアルキレンオキサイドを各1個ずつ付加させるに好適なものである。

本発明の実施に当たっては、上記の如く得た付加物を含む系又は該付加物それ自体にケイ酸マグネシウム及び/又はアルミン酸マグネシウムを添

加し、一定の温度下で攪拌しながら処理を施し、次いで濾過を行なって添加物を除去するが、具体的にこのような添加物による処理の対象となるのは次の(1)又は(2)である。

- (1) 有機溶媒の存在下に前記付加反応をさせ、これを中和するか又は中和しないで得た有機溶媒溶液。
- (2) 無溶媒で前記付加反応をさせ、次いで残存する塩基性第三級アルキルアミン触媒を中和し、そして水洗したもの。

而して前記有機溶媒の存在下に処理を行なった場合には濾液をそのまま冷却して、結晶を析出させるか、あるいは溶媒を留去するかして、精製処理した付加物を得ることができる。

この本発明の処理は、一般には有機溶媒存在下で行なうことにより、次いで行なう添加物を分別する操作を容易ならしめるのにより有利である。

本発明において有利に使用できる有機溶媒としては添加物による処理効果を損なわないものが望ましく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、

シクロヘキサン等の活性水素を持たない不活性溶媒が挙げられる。

本発明における添加物による処理を有利に適用し得る方法としては、ビスフェノール類を前記した活性水素を持たない有機溶媒に溶解または分散させて、塩基性第三級アルキルアミン触媒存在下にアルキレンオキサイドを反応させて得られた反応溶液に直接前記した添加物を加えて処理する方法が挙げられる。

また、本発明による添加物処理に先立って、付加反応後に残存する塩基性触媒や付加反応によって生成する副生物を除去するために、付加反応後の系又は該付加物それ自体を無機酸又は有機酸を用いて中和し、更にその中和物等を水洗除去することは、前記(1)の場合に任意であるが、前記(2)の場合には必須である。前記(2)の場合、無溶媒で付加反応させて得た付加物等を中和及び水洗しないで添加物処理をしても、良好な結果は得られない。但し、前記(1)の場合でも、有機溶媒の存在下に付加反応させて得た付加物等を含有する

該有機溶媒溶液を中和及び水洗した方が、後の添加物処理で必要になる添加物量を減少させることができるため好ましい。尚、中和に使用する化合物は、特に限定するものではないが、後で除去し易く、また使い易いこと等から、リン酸が好ましい。

前記の(1)又は(2)へ添加物を加えて処理する温度については、室温から、処理時に溶媒を使用した場合には、その使用された溶媒の沸点温度までを取り得る。しかし添加物処理中に付加物の空気酸化や熱劣化を防止するためには、添加物の作用能力の極端な低下等の障害がない範囲で可能な限り低い温度で処理を行なうことが有利であり、通常は70℃から120℃の間で行なうのが好ましい。

また、処理時間に関しては特に制限はないが、目的とする効果を得るためには0.5～2.0時間が適当である。

本発明で添加物処理に使用するケイ酸マグネシウム及び／又はアルミン酸マグネシウムの使用量

は有機溶媒の有無、使用する有機溶媒の種類、付加物の種類等によりその最適量は異なるが、一般には付加物の0.1～5.0重量%の範囲であり、好ましくは0.5～2.0重量%である。前記のケイ酸マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムは単独で使用しても、また両者を併用してもよいが、それらの種類と最適添加量の選定は、付加物の精製品について所望する品質如何によって決定されるものである。また、これらの添加物はケイ酸塩、アルミン酸塩以外の物質、例えば、活性炭、シリカゲル、無水ボウシヨウ、ケイソウ土等の吸着脱色剤、乾燥剤、濾過助剤等を、それらの目的のために併用しても本発明の効果が損われない範囲であれば支障はない。

#### <発明の効果>

以上説明した通りであるから、本発明には、付加物精製後の製品自体の色相が良好であることを当然の前提として、該製品の耐熱性、特に高温における耐着色劣化性に優れたものを得ることができ、併せて工業上極めて有利に適用できるとい

効果がある。

#### ＜実施例等＞

以下、本発明の構成及び効果をより明瞭にするため、実施例等を挙げる。

先ず、実施例中における試験方法について説明する。

#### 熱劣化度

乾燥した試料50gを50ml容量ビーカーに取り、140℃で1.5時間加熱して均一に溶解後、空気存在下に、200℃で2.0時間加熱して着色度を肉眼で比較判定した。

#### 製品色相 (APHA)

溶解させた試料100ccを100ml容量のネスラー試験管に採取する。このものをハーゼン標準溶液と比較し、製品色相を測定した。

#### 実施例1

ビスフェノールA300g、トリ-n-ブチルアミン1.2gを容量1ℓのオートクレーブに仕込み、空間部を窒素で置換した。180℃に加熱した後、攪拌しながらプロピレンオキサイド175

gを徐々に圧入して反応させた。

5.0時間熟成後、内容物を取り出し、1%リン酸水溶液80gで中和後、熱水100ccで2回洗浄した。次いで目的物である下層を取り出し、ケイ酸マグネシウム4gを加え110～120℃で1.0時間攪拌後、濾過してケイ酸マグネシウムを分別して、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(製品)420gを得た。

#### 実施例2

実施例1におけるケイ酸マグネシウムに代えてアルミン酸マグネシウムを用い同様に処理を行なうと、同様の付加物(製品)420gを得た。

#### 実施例3

実施例1におけるケイ酸マグネシウムを2gに減じ、更にアルミン酸マグネシウム2gを加えて、同様に処理を行なうと同様の付加物(製品)419gを得た。

#### 実施例4

ビスフェノールA300g、トリ-n-ブチルアミン1.0g、キシレン300gを容量1ℓのオ

ートクレーブに仕込み、空間部を窒素で置換した。これを130～140℃に加熱し、攪拌しながらエチレンオキサイド1.33gを圧入して付加反応させた。6時間熟成後、内容物を取り出し、アルミン酸マグネシウム9.5gを添加して90～100℃で1.0時間攪拌後、濾過して添加剤を分別した。次いでキシレンを減圧下に加熱留去してビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(製品)381gを得た。

#### 実施例5

実施例4と同様に付加反応を行ない、オートクレーブより取り出した内容物を70～80℃で1%リン酸水溶液66.7gにより中和後、熱水100mlで2回洗浄した。次いでキシレン層にケイ酸マグネシウム3gを添加し、以下更に実施例4と同様に処理してビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(製品)396gを得た。

#### 比較例1

実施例1においてケイ酸マグネシウムによる処理を行なわないでビスフェノールAのプロピレン

オキサイド付加物(比較品)422gを得た。

#### 比較例2

実施例1におけるトリ-n-ブチルアミン1.2gを水酸化カリウム4gに代えて実施例1と同様な実験を行いビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(比較品)410gを得た。

#### 比較例3

実施例1と同様に付加反応を行ない、オートクレーブから取り出した内容物に直接、ケイ酸マグネシウム4gを添加し、以下更に実施例1と同様に処理してビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物(比較品)425gを得た。

#### 比較例4

実施例4におけるケイ酸マグネシウム9.5gを活性白土9.5gに代えた以外は全て実施例4と同様にしない、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(比較品)374gを得た。

#### 比較例5

エチレングリコール62g、トリ-n-ブチルアミン1.2g、カセイカリ2gを8ℓのオートク

第1表

レーブに仕込み、120℃に加温し、以下実施例1と同様な操作にてエチレンオキサイド4400gと反応させポリエチレングリコール粗生成物を得た、この粗生成物を実施例1で用いたケイ酸マグネシウム45gを加え実施例1と同様な操作を行ないポリエチレングリコール(比較品)4378gを得た。

各実施例及び各比較例で得られた以上の製品及び比較品について試験を行なった結果、第1表の通りであった。

この第1表の結果からも、本発明による優れた効果は明白である。

区 分	APHA	熱劣化度
実施例 1	35	○
2	40	○
3	40	○
4	30	○
5	30	○
比較例 1	60	△
2	150	△~×
3	60	△
4	150	×
5	10	分解発煙

注) 熱劣化度の評価基準は次の通り。

○：わずかな劣化しか認められない(淡黄色)

△：劣化がはっきり認められる(黄色)

×：劣化が著るしい(褐色)

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 弁理士 入 山 宏 正